

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08281111
PUBLICATION DATE : 29-10-96

APPLICATION DATE : 11-04-95
APPLICATION NUMBER : 07085473

APPLICANT : NISSAN MOTOR CO LTD;

INVENTOR : ITO HIDETOSHI;

INT.CL. : B01J 23/89 B01D 53/86 B01D 53/94 B01J 23/34 B01J 23/44 B01J 23/46 B01J 23/46
B01J 23/58 B01J 23/64 B01J 23/656

TITLE : CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a catalyst for purifying exhaust gas by which NOx purification performance is increased in the lean atmosphere and a function as a ternary catalyst is fully revealed.

CONSTITUTION: At least one kind of noble metal selected from a group consisting of platinum, palladium and rhodium, at least one kind of transition metal selected from a group consisting of iron, cobalt, nickel, and manganese, lanthanum, barium and potassium are incorporated on a refractory inorganic carrier. A part or the whole of the transition metal and lanthanum forms a multiple oxide. This catalyst consists of a catalytic layer A and a catalytic layer B which contains at least one kind of noble metal selected from a group consisting of platinum, palladium and rhodium and does not contain potassium. At least two pieces of catalysts are provided in the exhaust gas current of an engine. The catalyst containing zeolite carrying copper is arranged on the upstream side for an exhaust gas current and either of the two kinds of catalysts is arranged on the downstream side therefor.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-281111

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89	Z A B		B 0 1 J 23/89	Z A B A
B 0 1 D 53/86	Z A B		23/34	Z A B A
53/94			23/44	Z A B A
B 0 1 J 23/34	Z A B		23/46	Z A B
23/44	Z A B			3 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-85473

(22) 出願日 平成7年(1995)4月11日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 金子 浩昭

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 宗像 文男

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 リーン雰囲気下におけるNO_x浄化性能を向上し三元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒を提供する。

【構成】 耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属と、ランタンと、バリウム及びカリウムとを含み、遷移金属とランタンは、その一部若しくは全部が、複合酸化物である。前記触媒からなる触媒層Aと、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を含みかつカリウムを含有しない触媒層Bとから成る。エンジン排気気流中に触媒を少なくとも2個設け、排気気流に対して上流側に銅担持ゼオライト含有触媒を配置し、下流側に上記2種のいずれか一方の触媒を配置する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属と、ランタンと、バリウム及びカリウムとを含み、当該遷移金属とランタンは、その一部若しくは全部が複合酸化物であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属と、ランタンと、バリウム及びカリウムとを含み、当該遷移金属とランタンは、その一部若しくは全部が複合酸化物である触媒層Aと、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を含みかつカリウムを含有しない触媒層Bとから成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 エンジン排気気流中に触媒を少なくとも2個設け、排気気流に対して上流側に銅担持ゼオライト含有触媒を配置し、下流側に請求項1又は2記載の触媒を配置することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項1～3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、複合酸化物は、ランタン100原子に対し、遷移金属が50～200原子の比率であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を担持したアルミナ粉末を触媒担体にコートした後、焼成し、次いでこれに鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属とランタンの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成し、さらにこれにカリウム及びバリウムの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項6】 耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を担持したアルミナ粉末と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属とランタンの複合酸化物粉末とを含有するスラリーを触媒担体にコートした後、焼成し、これにカリウム及びバリウムの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項7】 請求項5又は6記載の排気ガス浄化用触媒の製造において、焼成温度を300～600℃とすることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、複合酸化物を、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一

種の酸性金属塩と、ランタンの金属塩とを混合した後、焼成して製造することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項9】 請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、複合酸化物を、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属の金属塩とランタンの金属塩とを混合し、これにアンモニア又は炭酸アンモニウムを添加して生成した沈殿物を乾燥した後、焼成して製造することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項10】 請求項8又は9記載の排気ガス浄化用触媒の製造において、焼成温度を300～600℃とすることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、ガソリン及びディーゼル自動車、ボイラー等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NO_x)を浄化する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関し、特に酸素過剰雰囲気下でのNO_xの浄化性能に優れる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇問題および地球温暖化問題の関点から、低燃費自動車の実現が期待されており、特にガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が望まれている。希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時の排気ガス雰囲気は、理論空燃状態(以下、「ストイキ状態」と称す)に比べて酸素過剰雰囲気(以下、「リーン雰囲気」と称す)となる。リーン雰囲気において、従来の三元触媒を適応させた場合には、過剰な酸素の影響からNO_x浄化作用が不十分となるという問題があった。このため酸素過剰雰囲気下においてもNO_xを浄化できる触媒の開発が望まれていた。

【0003】従来より、リーン雰囲気下におけるNO_x浄化性能を向上させる触媒は種々提案されており、大別して2種類ある。一つは排気ガス中のHCを還元剤としてNO_xを酸化して浄化するものであり、もう一つはリーン雰囲気下でNO_xを吸収し、ストイキ状態あるいは燃料過剰(リッチ)雰囲気下でNO_xを放出浄化するものである。

【0004】前者の代表的なものとしては、例えば特開昭63-100919号公報に、銅(Cu)をゼオライトに担持させた触媒が開示されている。

【0005】一方、後者の代表的なものとしては、例えば特開平5-168860号公報に、ランタン等を白金(Pt)に担持させてランタンをNO_x吸収材として用いる触媒が開示されている。

【0006】しかし上記特開平5-168860号公報に開示された触媒は、NO_x吸収能力が不十分であると

いう問題があり、かかる問題を解決する目的で、例えば特開平 5-261287 号公報、特開平 5-317652 号公報及び特開平 6-31139 号公報にアルカリ、アルカリ土類金属を用いる排気ガス浄化用触媒が開示されている。また、特開平 6-142458 号公報および特開平 6-262040 号公報には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、鉄属金属を含有する排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の排気ガス浄化触媒は、リーン雰囲気下における NO_x 吸収性能が不十分であり、特に耐久後の NO_x 吸収性能が不足している。

【0008】またこの様な NO_x 吸収型の触媒においては、リーン雰囲気で吸収した NO_x をストイキあるいはリッチ状態時に浄化しなければならないので、三元触媒としての機能も同時に要求されるが、上述したように十分な NO_x 吸収機能を得るために相当量のアルカリ、アルカリ土類金属を添加すると、アルカリ、アルカリ土類金属の強い塩基性が触媒性能に影響を及ぼして貴金属の酸化能力を低下させ、三元触媒としての HC、CO の転化性能が不十分になるという問題があった。

【0009】従って、本発明の目的は、従来の触媒では十分な活性を示さなかったリーン雰囲気下における NO_x 浄化性能を向上させることができ、かつ耐久後においても三元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供するにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために研究した結果、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属と、バリウムおよびカリウムとを含むことにより、リーン雰囲気下での NO_x 吸収能を向上させることを見出し、本発明に到達した。

【0011】請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒は、耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属と、ランタンと、バリウム及びカリウムとを含み、当該遷移金属とランタンは、その一部若しくは全部が複合酸化物であることを特徴とする。

【0012】また前記触媒の HC 及び CO 活性を更に向上させるために、請求項 2 記載の排気ガス浄化用触媒は、耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群

より選ばれた少なくとも一種の遷移金属と、ランタンと、バリウム及びカリウムとを含み、当該遷移金属とランタンは、その一部若しくは全部が複合酸化物である触媒層 A と、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を含みかつカリウムを含有しない触媒層 B とから成ることを特徴とする。

【0013】更に、請求項 1 又は 2 に記載の排気ガス浄化用触媒の NO_x 吸収作用を更に高めるために、請求項 3 記載の排気ガス浄化用触媒は、エンジン排気気流中に触媒を少なくとも 2 個設け、排気気流に対して上流側に銅担持ゼオライト含有触媒を配置し、下流側に請求項 1 又は 2 記載の触媒を配置することを特徴とする。

【0014】更に、請求項 1～3 に記載の排気ガス浄化用触媒の NO_x 酸化性能を更に高めるために、請求項 4 記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項 1～3 いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒において、複合酸化物が、ランタン 100 原子に対し、遷移金属が 50～200 原子の比率であることを特徴とする。

【0015】本発明の排気ガス浄化用触媒に用いる貴金属としては、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれる少なくとも一種が用いられる。触媒中の前記貴金属の含有量は、NO_x 吸収能とストイキ時の三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1g より少ないと十分な三元性能が得られず、10g より多く使用しても有意な特性向上はみられない点から触媒 1L あたり 0.1～10g が好ましい。

【0016】前記貴金属の一部又は全部を担持するための基材としては、貴金属の分散性、特に耐久後の貴金属の分散性を確保するため、比表面積の大きい耐熱性無機材料が適し、特に活性アルミナが好ましい。耐熱比表面積を高めるために希土類元素やジルコニア等を添加した活性アルミナを使用しても良い。活性アルミナの使用量は触媒 1L あたり、50g より少ないと十分な貴金属の分散性が得られず、300g より多く使用すると触媒性能低下がみられる点から 50～300g であることが好ましい。

【0017】本発明の排気ガス浄化用触媒に用いる遷移金属は、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれる少なくとも一種が用いられる。触媒中の前記遷移金属の含有量は、金属酸化物重量に換算して、触媒 1L あたり 1～50g であることが好ましい。1g 未満だと複合体の有する NO_x 吸収性能が十分に得られず、また 50g を越えても有為な増量効果は得られない。

【0018】また、本発明の排気ガス浄化用触媒に用いるランタンの含有量は、金属酸化物重量に換算して、触媒 1L あたり 1～100g であることが好ましい。1g 未満だと複合体の有する NO_x 吸収性能が十分に得られず、また 100g を越えても有為な増量効果は得られない。

【0019】本発明の排気ガス浄化用触媒に用いるカリウム及びバリウムの含有量は、金属酸化物重量に換算して、触媒1Lあたり各々カリウムが0.1~20g、バリウムが0.1~100gであることが好ましい。これより少ない量だとNO_x吸収能が十分に得られず、またこれより多い量を加えても有為な増量効果は得られない。

【0020】上記遷移金属とランタンは、その一部または全部が複合化して、当該成分の複合酸化物を構成する。当該複合酸化物中の遷移金属とランタンの比率は、ランタン100原子に対し、遷移金属が50~200原子であることが好ましい。これより少ない量だとランタン酸化物が複合酸化物表面に析出し、NO_x酸化性能が十分に得られず、これより多い量だと、遷移金属酸化物が複合酸化物表面に析出し、NO_x酸化性能が十分に得られない。

【0021】前記組成の複合酸化物を用いることで、NO_x吸収に必要なNO_x酸化反応が更に高まり、優れたNO_x吸収作用を得る。

【0022】特に、請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1記載の触媒層Aと、貴金属触媒層Bとを組み合わせて成るが、前記A層及びB層の配置は、上層にA層下層にB層が位置しても、またこの逆であっても、いずれの場合においても層分離の効果が認められることから特に限定されない。

【0023】前記貴金属触媒層B中の貴金属には、白金、ロジウム及びパラジウムから成る群より選ばれる少なくとも一種の貴金属が含まれる。またその貴金属の含有量は、NO_x吸収能とストイキ時の三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な性能向上はみられない点から触媒1Lあたり0.1~10gが好ましい。また当該触媒層B中にはカリウムを含有してはならず、これは貴金属のHC及びCOに対する酸化性能を低下させず十分に高く維持するためである。

【0024】当該触媒層B中の貴金属を担持するための基材には貴金属の分散性、特に耐久後の貴金属の分散性を確保するため、比表面積の大きい耐熱性無機材料が適し、特に活性アルミナが好ましい。耐熱比表面積を高めるために希土類元素やジルコニア等を添加した活性アルミナを使用しても良い。活性アルミナの使用量は触媒1Lあたり、50gより少ないと十分な貴金属の分散性が得られずに性能が低下し、300gより多く用いても性能低下がみられる点から50~300gであることが好ましい。

【0025】また、請求項3記載の発明において、排気ガス流に対して上流側に設けられたCu担持ゼオライト触媒の含有量は、NO_x浄化作用を示す量であれば特に限定されないが、100gより少ないと十分なNO_x選

元性能が得られず、300gより多く使用しても有意な性能向上はみられない点から触媒担体1Lあたり100~300gが好ましい。触媒活性及び耐久性を向上させるために、例えばCo, Ca, P, Ce, Nd等を添加してもよい。ゼオライトとしては、Cuイオン交換後の活性が高くかつ耐熱性に優れるものが好ましく使用され、例えば、ペンタル型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト等がある。

【0026】当該Cu担持ゼオライト触媒と、請求項1又は2記載の触媒の排気系への設置方法は、Cu担持ゼオライト触媒を排気ガス流に対して上流側に、また請求項1又は2記載の触媒を排気ガス流に対して下流側に設置することが重要であり、例えば1個の触媒コンパータ内に2種の触媒を装着して配置する方法や、前記2種の触媒を別々のコンパータに入れて設置する方法等の公知の方法を用いることができる。触媒の設置位置は特に限定されず、例えばマニホールド直下位置や床下位置等があげられる。この触媒系の前段、後段それぞれ1個ずつの触媒で浄化性能が十分でない場合には、さらに前段、後段の何れかあるいは両方を複数個としたり、多種触媒を追加しても良い。

【0027】本発明で用いられる触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が挙げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用するが好ましく、このハニカム材料としては、一般にセラミック等のコーゼライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

【0028】本発明の排気ガス浄化用触媒を製造するには、例えば担持する元素の化合物を予め用意し、これらの混合物を湿式にて粉碎した水溶性スラリーをモノリス担体にコートし、乾燥した後焼成して得る方法、また、担持する元素のうち貴金属および複合酸化物を構成する各成分、バリウムおよびカリウム以外の成分をモノリス担体にコートし、乾燥した後焼成し、次いで前記貴金属の金属塩と複合酸化物を構成する各成分の金属塩と、バリウムおよびカリウムの金属塩を含有する水溶液を浸漬して得る方法がある。

【0029】特に、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を担持したアルミナ粉末を触媒担体にコートした後、焼成し、次いでこれに鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の

遷移金属とランタンの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成し、さらにこれにカリウム及びバリウムの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成することを特徴とする。

【0030】また、請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を担持したアルミナ粉末と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属とランタンの複合酸化物粉末とを含有するスラリーを触媒担体にコートした後、焼成し、これにカリウム及びバリウムの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成することを特徴とする。

【0031】更に、請求項7記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、請求項5又は6記載の排気ガス浄化用触媒の製造において、焼成温度を300～600℃とすることを特徴とする。

【0032】更にまた、請求項8記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、複合酸化物を、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の酸性金属塩と、ランタンの金属塩とを混合した後、焼成して製造することを特徴とする。

【0033】更にまた、請求項9記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、複合酸化物を、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属の金属塩とランタンの金属塩とを混合し、これにアンモニア又は炭酸アンモニウムを添加して生成した沈殿物を乾燥した後、焼成して製造することを特徴とする。

【0034】更にまた、請求項10記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、請求項8又は9記載の排気ガス浄化用触媒の製造において、焼成温度を300～600℃とすることを特徴とする。

【0035】触媒調製用原料化合物としては、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、ハロゲン化物、酸化物等を組み合わせて使用することができるが、特に水溶性の塩を使用することがHC及びNO_xに対する触媒性能を向上させる観点から好ましい。調製法としては特殊な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法等の種々の方法を用いることができる。

【0036】特に、遷移金属とランタンの複合酸化物の製造方法は特に限定されないが、例えば、前記複合酸化物を構成する各成分の塩を含む混合水溶液を乾燥した後、焼成して得る方法や、それぞれの塩の混合水溶液にアンモニウムや炭酸アンモニウムやクエン酸を添加して得た沈殿物を乾燥した後、焼成する方法がある。

【0037】また、上記各熱処理は、空気又は空気流通

下で行ない、その焼成温度は、300℃～600℃が好ましい。

【0038】

【作用】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから選ばれた少なくとも一種の遷移金属と、ランタンと、バリウム及びカリウムとを含有し、前記遷移金属とランタンの、一部又は全部が複合酸化物を構成することにより、NO_x吸収性能を向上させる。これは、前記複合酸化物が、NO_x吸収に必要なNO_x酸化反応を高め、かつ耐久後もNO_x吸収性能を保持し、また、酸化されたNO_xを吸収するバリウムとカリウムとが複合酸化物近傍に存在するためNO_x吸収効率を向上させることによるものである。

【0039】特に、請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、上記貴金属と、上記遷移金属と、ランタンと、バリウム及びカリウムとを含有する触媒層Aと上記貴金属担持触媒層Bとを組み合わせる二層構造とすることにより、NO_x吸収性能を得ながら、充分な三元触媒性能を得る。触媒層A中の貴金属は、上記したように主にNO_xの吸収を促進させる作用を示すものである。一方触媒層B中の貴金属は、更にHC及びCOの酸化を促進し、NO_xの還元効率を向上させるものである。従って、触媒B層中にカリウムを含有すると、カリウムが前記貴金属のHC及びCO酸化性能を低下させるため、当該触媒層Bには、カリウムを含有してはならない。

【0040】また特に、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒に関して、従来は、例えばCu担持ゼオライト触媒等のNO_x浄化触媒と、Pt-ランタン触媒等のNO_x吸収触媒はその特性上、前者は排気ガス中のHC/NO_x比が小さいと浄化作用が十分に得られず、また後者ではリーンで定常走行を行うとNO_x吸収量が飽和に達してやがて吸収作用が無くなるという問題があり、幅広い運転条件下でNO_xを浄化することができなかった。従って、請求項3記載の発明では、排気ガスを一旦Cu担持ゼオライト触媒に接触させることで、後段のNO_x吸収触媒の吸収作用を高めている。その吸収作用は、例えばCu担持ゼオライト触媒でNO_x吸収に必要なNO_xの酸化が速やかに進行してNO_x吸収材の働きを補助していることや、Cu担持ゼオライト触媒がNO_x吸収に好都合なHC、NO_x、O₂濃度に変換していることなどが考えられる。

【0041】更に特に、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、複合酸化物を構成する成分の比率を各々上記したように限定することにより、リーン時での高いNO_x吸収能とストイキ時での三元性能とを両立させることができる。

【0042】また、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、耐火性無機担体上に、白金、パラジウム

およびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を担持したアルミナ粉末を触媒担体にコートした後、焼成し、次いでこれに鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属とランタンの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成し、さらにこれにカリウム及びバリウムの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成する製法とすることで、前記遷移金属とランタンの複合酸化物上にカリウム及びバリウムが均質に担持され、耐久後においても NO_x 吸収能力を充分に発揮できることとなる。

【0043】また、請求項6記載の排気ガス浄化触媒の製造方法は、耐火性無機担体上に、白金、パラジウムおよびロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を担持したアルミナ粉末と、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属とランタンの複合酸化物粉末とを含有するスラリーを触媒担体にコートした後、焼成し、これにカリウム及びバリウムの各金属塩の混合水溶液を含浸した後、焼成する製法とすることで、前記遷移金属とランタンの複合酸化物上にカリウム及びバリウムが均質に担持され、耐久後においても NO_x 吸収能力を充分に発揮できることとなる。

【0044】また、請求項7記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、焼成温度を $300\sim 600^\circ\text{C}$ とすることで、貴金属の均一な分散性を損なうことなく、上記複合酸化物を触媒中に得ることができる。

【0045】また、請求項8記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、複合酸化物を、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の酸性金属塩と、ランタンの金属塩とを混合した後、焼成して製造する製法とすることで、耐久後においても高い比表面積を保持する複合酸化物が得られ、前記遷移金属とランタンの複合酸化物が触媒担体に均質に担持され、 NO_x 吸収能力を充分に発揮できることとなる。

【0046】また、請求項9記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、複合酸化物を、鉄、コバルト、ニッケルおよびマンガンから成る群より選ばれた少なくとも一種の酸性金属塩と、ランタンの金属塩とを混合した後、焼成して製造する製法とすることで、耐久後においても高い比表面積を保持する複合酸化物が得られ、前記遷移金属とランタンの複合酸化物が触媒担体に均質に担持され、 NO_x 吸収能力を充分に発揮できることとなる。

【0047】また、請求項10記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、請求項8又は9記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法において、熱処理焼成温度を $300\sim 600^\circ\text{C}$ と限定することにより、初期比表面積の高い複合酸化物を得ることができる。

【0048】

【実施例】本発明を次の実施例及び比較例により説明する。

実施例1

活性アルミナ粉末に硝酸ロジウム(Rh)水溶液を含浸し、乾燥後 400°C で1時間焼成して、Rh担持活性アルミナ粉末(粉末A)を得た。この粉末AのRh濃度は2.0重量%であった。活性アルミナ粉末にジニトロジアンミン白金(Pt)水溶液を含浸し、乾燥した後、 400°C で1時間焼成して、Pt担持活性アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末BのPt濃度は2.0重量%であった。上記Rh担持活性アルミナ粉末(粉末A)108g、Pt担持活性アルミナ粉末(粉末B)531g、活性アルミナ粉末261g、水900gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。

【0049】このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体(1.3L、400セル)に附着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130°C で乾燥した後、 400°C で1時間焼成してコート層重量100g/L-担体の材料を得た。当該コート層重量100g/L-担体の材料に、硝酸ランタンと硝酸鉄の混合水溶液を含浸し、乾燥した後 500°C で1時間焼成して、ランタン-鉄複合酸化物を前記材料中に形成した。当該材料中のランタンおよび鉄の含有量は、各々金属モルに換算して0.1モル/L、0.1モル/Lであった。次いで当該材料に、酢酸カリウムと酢酸バリウムの混合水溶液を含浸し、乾燥した後、 400°C で1時間焼成して排気ガス浄化用触媒を得た。当該触媒中のカリウム、バリウムおよび鉄の含有量は、各々金属モルに換算して0.1モル/L、0.1モル/Lであった。

【0050】実施例2

硝酸鉄のかわりに硝酸コバルトを用い、コバルトの含有量を金属モルに換算して0.1モル/Lとした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0051】実施例3

硝酸鉄のかわりに硝酸ニッケルを用い、ニッケルの含有量を金属モルに換算して0.1モル/Lとした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0052】実施例4

硝酸鉄のかわりに硝酸マンガンを用い、マンガンの含有量を金属モルに換算して0.1モル/Lとした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0053】実施例5

ランタン、鉄、カリウムおよびバリウムの含有量を、各々金属モルに換算して0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/Lとした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0054】実施例6

ランタン、コバルト、カリウムおよびバリウムの含有量

を、各々金属モルに換算して0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/Lとした以外は、実施例2と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0055】実施例7

ランタン、ニッケル、カリウムおよびバリウムの含有量を、各々金属モルに換算して0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/Lとした以外は、実施例3と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0056】実施例8

ランタン、マンガン、カリウムおよびバリウムの含有量を、各々金属モルに換算して0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/Lとした以外は、実施例4と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0057】実施例9

鉄の含有量を、金属モルに換算して0.2モル/Lとした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0058】実施例10

鉄およびランタンの含有量を、各々金属モルに換算して0.2モル/L、0.05モル/Lとした以外は実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0059】実施例11

硝酸ランタンと硝酸鉄の混合水溶液に炭酸アンモニウムを徐々に加え、生成した沈殿物を濾過した後、乾燥し、500℃で1時間焼成して、ランタンと鉄との複合酸化物粉末（粉末C）を得た。この粉末C中のランタンおよび鉄の比は、各々金属モルに換算して1:1であった。実施例1で得られたRh担持活性アルミナ粉末（粉末A）108gとPt担持活性アルミナ粉末（粉末B）531g、上記ランタンと鉄との複合酸化物粉末（粉末C）180g、活性アルミナ粉末81g、水900gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成しコート層重量100g/Lー担体の材料を得た。当該コート層重量100g/Lー担体の材料に、酢酸カリウムと酢酸バリウムの混合水溶液を含浸し、乾燥した後、400℃で1時間焼成して排気ガス浄化用触媒を得た。当該触媒中のカリウム、バリウムおよび鉄の含有量は、各々金属モルに換算して0.1モル/L、0.1モル/Lであった。

【0060】実施例12

硝酸ランタンと硝酸コバルトの混合水溶液に炭酸アンモニウムを徐々に加え、生成した沈殿物を濾過した後、乾燥し、500℃で1時間焼成して、ランタンとコバルトとの複合酸化物粉末（粉末D）を得た。この粉末D中のランタンおよびコバルトの比は、各々金属モルに換算して1:1であった。実施例11のランタンと鉄との複合酸化物粉末（粉末C）の代わりに上記ランタンとコバル

トとの複合酸化物粉末（粉末D）を用いた以外は、実施例11と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0061】実施例13

硝酸ランタンと硝酸ニッケルの混合水溶液に炭酸アンモニウムを徐々に加え、生成した沈殿物を濾過した後、乾燥し、500℃で1時間焼成して、ランタンとニッケルとの複合酸化物粉末（粉末E）を得た。この粉末E中のランタンおよびニッケルの比は、各々金属モルに換算して1:1であった。実施例11のランタンと鉄との複合酸化物粉末（粉末C）の代わりに上記ランタンとニッケルとの複合酸化物粉末（粉末E）を用いた以外は、実施例11と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0062】実施例14

硝酸ランタンと硝酸マンガンの混合水溶液に炭酸アンモニウムを徐々に加え、生成した沈殿物を濾過した後、乾燥し、500℃で1時間焼成して、ランタンとマンガンの複合酸化物粉末（粉末F）を得た。この粉末F中のランタンおよびマンガンの比は、各々金属モルに換算して1:1であった。実施例11のランタンと鉄との複合酸化物粉末（粉末C）の代わりに上記ランタンとマンガンの複合酸化物粉末（粉末F）を用いた以外は、実施例11と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0063】実施例15

実施例1で得られたRh担持活性アルミナ粉末（粉末A）98gとPt担持活性アルミナ粉末（粉末B）491g、活性アルミナ粉末229g、酢酸カリウム水溶液900gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量55g/Lー担体の下層触媒を得た。当該下層触媒中のカリウムの含有量は、金属モルに換算して、0.1モル/Lであった。

【0064】実施例1で得られたRh担持活性アルミナ粉末（粉末A）108gとPt担持活性アルミナ粉末（粉末B）522g、活性アルミナ粉末270g、水900gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上層触媒として用いるため上記55g/Lー担体の下層触媒に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成して、二層構造のコート層重量105g/Lー担体の材料を得た。当該二層構造のコート層重量105g/Lー担体の材料に、硝酸ランタンと硝酸鉄の混合水溶液を含浸し、次いで乾燥し、400℃で1時間焼成した後、更に酢酸バリウム水溶液を含浸し、乾燥した後、400℃で1時間焼成して、排気ガス浄化用触媒を得た。当該触媒中のランタン、鉄およびバリウムの含有量は、各々金属モルに換算して、0.1モル/L、0.1モル/L、0.1モル/L

Lであった。

【0065】実施例16

実施例15における上層触媒を下層触媒として、下層触媒を上層触媒として、コート層の上下を逆とする以外は、実施例15と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0066】比較例1

酢酸カリウム及び酢酸バリウムを用いない以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0067】比較例2

硝酸ランタンおよび硝酸鉄を用いない以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0068】比較例3

硝酸鉄を用いない以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0069】比較例4

硝酸ランタンを用いない以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0070】実施例17

活性アルミナ粉末にジニトロジアンミンパラジウム水溶液を含浸し、乾燥した後、400℃で1時間焼成してPd担持活性アルミナ粉末（粉末G）を得た。この粉末GのPd濃度は4.0重量%であった。当該Pd担持活性アルミナ粉末（粉末G）630g、活性アルミナ粉末270g、水900gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成してコート層重量100g/Lー担体の材料を得た。

【0071】当該100g/Lー担体の材料に硝酸ランタンと硝酸鉄の混合水溶液を含浸し、乾燥した後500℃で1時間焼成してランタンー鉄複合酸化物を前記材料中に形成した。当該材料中のランタンおよび鉄の含有量は、各々金属モルに換算して0.1モル/L、0.1モル/Lであった。次いで当該材料に、酢酸カリウムと酢酸バリウムの混合水溶液を含浸し、乾燥した後、400℃で1時間焼成して排気ガス浄化用触媒を得た。当該触媒中のカリウム、バリウムおよび鉄の含有量は、各々金属モルに換算して0.1モル/L、0.1モル/Lであった。

【0072】実施例18

硝酸鉄のかわりに硝酸コバルトを用いて、コバルトの含有量を金属モルに換算して0.1モル/Lとした以外は、実施例17と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0073】実施例19

硝酸鉄のかわりに硝酸ニッケルを用いて、ニッケルの含有量を金属モルに換算して0.1モル/Lとした以外は、実施例17と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得

た。

【0074】実施例20

硝酸鉄のかわりに硝酸マンガンを用いて、マンガンの含有量を金属モルに換算して0.1モル/Lとした以外は、実施例17と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0075】実施例21

ランタン、鉄、カリウムおよびバリウムの含有量を各々金属モルに換算して0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/Lとした以外は、実施例17と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0076】実施例22

ランタン、コバルト、カリウムおよびバリウムの含有量を各々金属モルに換算して0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/Lとした以外は、実施例18と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0077】実施例23

ランタン、ニッケル、カリウムおよびバリウムの含有量を各々金属モルに換算して0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/Lとした以外は、実施例19と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0078】実施例24

ランタン、マンガン、カリウムおよびバリウムの含有量を各々金属モルに換算して0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/L、0.5モル/Lとした以外は、実施例20と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0079】実施例25

鉄の含有量を、金属モルに換算して0.2モル/Lとした以外は、実施例17と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0080】実施例26

鉄およびランタンの含有量を、各々金属モルに換算して、0.2モル/L、0.05モル/Lとした以外は、実施例17と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0081】実施例27

実施例17で得られたPd担持活性アルミナ粉末（粉末G）630g、実施例11で得られたランタンと鉄との複合酸化物粉末（粉末C）180g、活性アルミナ粉末90g、水900gを加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰スラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成して、コート層重量100g/Lー担体の材料を得た。当該コート層重量100g/Lー担体の材料に、酢酸カリウムと酢酸バリウムの混合水溶液を含浸し、乾燥した後、400℃で1時間焼成して排気ガス浄化用触媒を得た。当該触媒中のカリウム、バリウムおよび鉄の含有量は、各々金属モルに換算して0.1モル/L、0.1モル/Lであった。

【0082】実施例 28

実施例 11 のランタンと鉄との複合酸化物粉末（粉末 C）の代わりに実施例 12 で得られたランタンとコバルトとの複合酸化物粉末（粉末 D）を用いた以外は、実施例 27 と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0083】実施例 29

実施例 11 のランタンと鉄との混合酸化物粉末（粉末 C）の代わりに実施例 13 で得られたランタンとニッケルとの複合酸化物粉末（粉末 E）を用いた以外は、実施例 27 と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0084】実施例 30

実施例 11 のランタンと鉄との複合酸化物粉末（粉末 C）の代わりに実施例 14 で得られたランタンとマンガンとの複合酸化物粉末（粉末 F）を用いた以外は、実施例 27 と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0085】実施例 31

実施例 17 で得られた Pd 担持活性アルミナ粉末（粉末 G）573g、活性アルミナ粉末 245g、酢酸カリウム水溶液 900g を加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130℃ で乾燥した後、400℃ で 1 時間焼成してコート層重量 55g/L 担体の下層触媒を得た。当該下層触媒中のカリウムの含有量は、金属モルに換算して、0.1 モル/L であった。

【0086】実施例 17 で得られた Pd 担持活性アルミナ粉末（粉末 G）630g、活性アルミナ粉末 270g、水 900g を加えて磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上層触媒として用いるため上記 55g/L 担体の下層触媒に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130℃ で乾燥した後、400℃ で 1 時間焼成して、二層構造のコート層重量 105g/L 担体の材料を得た。当該二層構造のコート層重量 105g/L 担体の材料に、硝酸ランタンと硝酸鉄の混合水溶液を含浸し、次いで乾燥し、400℃ で 1 時間焼成した後、更に酢酸バリウム水溶液を含浸し、乾燥した後、400℃ で 1 時間焼成して、排気ガス浄化用触媒を得た。当該触媒中のランタン、鉄およびバリウムの含有量は、各々金属モルに換算して、0.1 モル/L、0.1 モル/L、0.1 モル/L であった。

【0087】実施例 32

実施例 31 における上層触媒を下層触媒として、下層触媒を上層触媒としてコート層の上下を逆とする以外は、実施例 31 と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0088】比較例 5

酢酸カリウムおよび酢酸バリウムを用いない以外は、実施例 17 と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0089】比較例 6

硝酸ランタンと硝酸鉄を用いない以外は、実施例 17 と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0090】比較例 7

硝酸鉄を用いない以外は、実施例 17 と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0091】比較例 8

硝酸ランタンを用いない以外は、実施例 17 と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0092】実施例 33

0.2 モル/L の硝酸銅水溶液 5.2kg とゼオライト粉末 2kg とを混合して攪拌した後、濾過する作業を 3 回繰り返した後、乾燥、焼成し、Cu 担持ゼオライト粉末（粉末 H）を得た。この粉末 H の Cu 濃度は 5% であった。この Cu 担持ゼオライト粉末（粉末 H）810g、シリカゾル（固形分 20%）450g、水 540g を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 130℃ で乾燥した後、400℃ で 1 時間焼成して、コート層重量 300g/L 担体の Cu 担持ゼオライト触媒を得た。この Cu 担持ゼオライト触媒を排気流れの上流側に、また実施例 1 で得られた触媒を下流側に配置した。

【0093】実施例 34

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流れの上流側に、また実施例 2 で得られた触媒を下流側に配置した。

【0094】実施例 35

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流れの上流側に、また実施例 3 で得られた触媒を下流側に配置した。

【0095】実施例 36

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流れの上流側に、また実施例 4 で得られた触媒を下流側に配置した。

【0096】実施例 37

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流れの上流側に、また実施例 5 で得られた触媒を下流側に配置した。

【0097】実施例 38

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流れの上流側に、また実施例 6 で得られた触媒を下流側に配置した。

【0098】実施例 39

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流れの上流側に、また実施例 7 で得られた触媒を下流側に配置した。

【0099】実施例 40

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流れの上流側に、また実施例 8 で得られた触媒を下流側に

配置した。

【0100】実施例 41

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流
れの上流側に、また実施例 17 で得られた触媒を下流側
に配置した。

【0101】実施例 42

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流
れの上流側に、また実施例 18 で得られた触媒を下流側
に配置した。

【0102】実施例 43

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流
れの上流側に、また実施例 19 で得られた触媒を下流側
に配置した。

【0103】実施例 44

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流
れの上流側に、また実施例 20 で得られた触媒を下流側
に配置した。

【0104】実施例 45

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流
れの上流側に、また実施例 21 で得られた触媒を下流側
に配置した。

【0105】実施例 46

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流
れの上流側に、また実施例 22 で得られた触媒を下流側
に配置した。

【0106】実施例 47

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流
れの上流側に、また実施例 23 で得られた触媒を下流側
に配置した。

【0107】実施例 48

実施例 33 で得られた Cu 担持ゼオライト触媒を排気流
れの上流側に、また実施例 24 で得られた触媒を下流側
に配置した。

【0108】上記実施例 1～48 及び比較例 1～8 の触
媒組成を次の表 1～3 に示す。

【表 1】

	初期転化率 %			耐久後転化率 %		
	H	CO	NOx	H	CO	NOx
実施例 1 実施例 33	93	100	88	93	98	62
実施例 2 実施例 34	92	100	89	92	98	66
実施例 3 実施例 35	93	100	88	95	99	65
実施例 4 実施例 36	93	100	86	96	99	66
実施例 5 実施例 37	88	100	90	93	97	68
実施例 6 実施例 38	89	100	93	95	99	68
実施例 7 実施例 39	90	100	92	93	98	69
実施例 8 実施例 40	91	100	88	93	98	67
実施例 9	93	100	87	91	95	63
実施例 10	93	100	89	90	96	62
実施例 11	94	100	93	96	99	63
実施例 12	93	99	93	94	98	63
実施例 13	92	100	93	97	99	65
実施例 14	93	99	93	97	98	84
実施例 15	94	100	90	95	99	63
実施例 16	93	100	92	96	99	63
比較例 1	93	100	85	96	97	56
比較例 2	92	100	85	95	99	58
比較例 3	93	100	86	94	97	59
比較例 4	92	99	88	94	97	60

【0109】

【表2】

	初期転化率 %			耐久後転化率 %		
	H	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例17 実施例41	93	100	87	98	99	66
実施例18 実施例42	94	100	88	96	99	67
実施例19 実施例43	94	100	89	95	97	65
実施例20 実施例44	93	100	92	96	99	66
実施例21 実施例45	90	100	91	95	98	69
実施例22 実施例46	89	100	90	95	98	72
実施例23 実施例47	90	100	88	95	95	71
実施例24 実施例48	91	100	90	96	96	68
実施例25	93	100	93	96	99	66
実施例26	90	99	94	94	98	65
実施例27	95	100	94	98	99	67
実施例28	96	99	93	98	98	68
実施例29	92	100	86	95	99	63
実施例30	92	100	85	96	99	65
実施例31	95	100	85	95	97	63
実施例32	95	100	87	95	99	63
比較例5	93	100	64	96	97	56
比較例6	92	100	83	95	99	58
比較例7	95	100	86	95	98	62
比較例8	95	100	85	95	98	61

【0110】

【表3】

	初期 転 化 率 %			耐久後 転 化 率 %		
	H	CO	NO _x	H ₂ C	CO	NO _x
実施例33	98	100	98	95	90	86
実施例34	95	100	96	95	98	87
実施例35	95	100	97	95	98	88
実施例36	98	100	96	95	99	85
実施例37	95	100	96	95	98	80
実施例38	95	100	97	95	97	84
実施例39	98	100	97	95	99	82
実施例40	95	100	98	95	98	82
実施例41	98	100	96	95	99	86
実施例42	95	100	96	95	98	85
実施例43	95	100	97	95	98	85
実施例44	98	100	96	95	99	86
実施例45	95	100	98	95	98	83
実施例46	95	100	97	95	98	88
実施例47	96	100	98	96	99	87
実施例48	98	100	96	95	99	85

【0111】試験例1

前記実施例1～48及び比較例1～8の触媒及び触媒システムについて、以下の条件で初期及び耐久後の触媒活性評価を行った。活性評価には、自動車の排気ガスを模したモデルガスを用いる自動評価装置を用いた。

【0112】耐久条件

エンジン4400ccの排気系に触媒を装着し、600℃で、50時間運転して耐久を行った。

【0113】評価条件

触媒活性評価は、排気量2000ccのエンジンの排気

$$\text{NO}_x \text{ 転 化 率 } (\%) = \frac{(\text{触媒層入口NO}_x \text{ 濃度}) - (\text{触媒層出口NO}_x \text{ 濃度})}{(\text{触媒層入口NO}_x \text{ 濃度})} \times 100$$

系に各触媒を装着し、A/F=14.6（ストイキ状態）で30秒間、その後A/F=22（リーン雰囲気）で30秒間の運転を1サイクル行ない、各々平均転化率を測定し、このA/F=14.6（ストイキ状態）の場合の平均転化率とA/F=22（リーン雰囲気）の場合の平均転化率とを平均してトータル転化率とした。この評価を初期及び耐久後に各々行ない、触媒活性評価値を以下の式により決定した。

【数1】

(HC, COも同様)

【0114】トータル転化率として得られた触媒活性評価結果を表4及び5に示す。比較例に比べて実施例は、触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認すること

ができた。

【0115】

【表4】

	貴金属 (g/L)			添 加 材 (金属モル/L)				
	P t	R h	P d	Fe. Co. Ni. Mn. La	K	B a		
実施例 1	1.18	0.24	—	Fe:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 2	1.18	0.24	—	Co:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 3	1.18	0.24	—	Ni:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 4	1.18	0.24	—	Mn:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 5	1.18	0.24	—	Fe:0.5, La:0.5	0.5	0.5		
実施例 6	1.18	0.24	—	Co:0.5, La:0.5	0.5	0.5		
実施例 7	1.18	0.24	—	Ni:0.5, La:0.5	0.5	0.5		
実施例 8	1.18	0.24	—	Mn:0.5, La:0.5	0.5	0.5		
実施例 9	1.18	0.24	—	Fe:0.2, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 10	1.18	0.24	—	Fe:0.2, La:0.05	0.1	0.1		
実施例 11	1.18	0.24	—	Fe:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 12	1.18	0.24	—	Co:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 13	1.18	0.24	—	Ni 0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 14	1.18	0.24	—	Mn:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 15	1.18	0.24	—	Fe:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
実施例 16	1.18	0.24	—	Fe:0.1, La:0.1	0.1	0.1		
比較例 1	1.18	0.24	—	Fe:0.1, La:0.1	—	—		
比較例 2	1.18	0.24	—	—	0.1	0.1		
比較例 3	1.18	0.24	—	La:0.1	0.1	0.1		
比較例 4	1.18	0.24	—	Fe:0.1	0.1	0.1		

【0116】

【表5】

	貴金属 (g/L)			添 加 材 (金属モル/L)		
	P t	R h	P d	Fe, Co, Ni, Mn, La	K	B a
実施例17	—	—	2.83	Fe:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例18	—	—	2.83	Co:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例19	—	—	2.83	Ni:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例20	—	—	2.83	Mn:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例21	—	—	2.83	Fe:0.5, La:0.5	0.5	0.5
実施例22	—	—	2.83	Co:0.5, La:0.5	0.5	0.5
実施例23	—	—	2.83	Ni:0.5, La:0.5	0.5	0.5
実施例24	—	—	2.83	Mn:0.5, La:0.5	0.5	0.5
実施例25	—	—	2.83	Fe:0.2, La:0.1	0.1	0.1
実施例26	—	—	2.83	Fe:0.2, La:0.05	0.1	0.1
実施例27	—	—	2.83	Fe:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例28	—	—	2.83	Co:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例29	—	—	2.83	Ni:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例30	—	—	2.83	Mn:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例31	—	—	2.83	Fe:0.1, La:0.1	0.1	0.1
実施例32	—	—	2.83	Fe:0.1, La:0.1	0.1	0.1
比較例 5	—	—	2.83	Fe:0.1, La:0.1	—	—
比較例 6	—	—	2.83	—	0.1	0.1
比較例 7	—	—	2.83	La:0.1	0.1	0.1
比較例 8	—	—	2.83	Fe:0.1	0.1	0.1

【0117】

【発明の効果】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、貴金属と、遷移金属と、ランタンと、バリウムおよびカリウムを含有し、遷移金属とランタンの一部又は全部が複合酸化物を構成することにより、従来の触媒では十分な活性が得られないリーン雰囲気下におけるNO_x浄化性能を、NO_x吸収に必要なNO_x酸化反応を向上させることにより高めることができ、かつ耐久後においても三元触媒としての機能を十分に発現することができる。

【0118】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、更に貴金属担持層と、請求項1記載の触媒層とを、任意に上下に組み合わせることにより、前記効果に加えて更にHCおよびCO活性を向上させることができる。

【0119】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、排気気流に対して上流側に銅担持ゼオライト含有触媒を、下流側に上記請求項1又は2記載の触媒を配置することにより、上記効果に加えて、更にNO_x吸収作用を高めることができる。

【0120】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、複

合酸化物中のランタンおよび遷移金属の比率を特定することにより、上記効果に加え、NO_x酸化性能及び耐久性を更に高めることができる。

【0121】請求項5又は6記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、各々上記に説明した工程を経ることにより、遷移金属とランタンとの複合酸化物が触媒担体に均質に担持され、耐久後においてもNO_x吸収能力を十分に発揮できる請求項1記載の排気ガス浄化用触媒を簡便に製造することができる。

【0122】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、更に熱処理焼成温度を限定することにより、上記効果に加えて、排気ガス浄化用触媒中への貴金属の分散を、均一にすることができる。

【0123】請求項8又は9記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、複合酸化物を特に上記に説明した工程を経て製造することにより、初期活性のみならず耐久後においても高い表面積を有することができ、従って、NO_x吸収性能を十分に発揮することができる。

【0124】請求項10記載の排気ガス浄化用触媒の製

造方法は、複合酸化物の熱処理焼成温度を特に限定することにより、上記効果に加えて、初期比表面積の高い複

合酸化物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/46	Z A B		B 0 1 J 23/58	Z A B A
	3 1 1		23/64	Z A B
23/58	Z A B		23/78	Z A B A
23/64	Z A B		29/072	Z A B A
23/656			37/02	Z A B
23/78	Z A B			3 0 1 L
29/072	Z A B		37/08	Z A B
37/02	Z A B		F 0 1 N 3/28	Z A B
	3 0 1			3 0 1 G
37/08	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B
F 0 1 N 3/28	Z A B			1 0 2 H
	3 0 1			1 0 2 A
				1 0 2 B
				1 0 4 A
			B 0 1 J 23/64	1 0 4 A

(72)発明者 伊藤 秀俊
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
自動車株式会社内